

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-004532

(43)Date of publication of application : 10.01.1986

(51)Int.Cl.

B01J 23/10

B01D 53/36

B01J 23/76

B01J 37/02

(21)Application number : 59-124401

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1984

(72)Inventor : MINE JUNICHI  
OKADA AKIHIDE

## (54) MANUFACTURE OF INTEGRAL STRUCTURE TYPE CATALYST FOR PURIFYING WASTE GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase the gas purifying degree and durability of the titled catalyst by mixing activated alumina having specified narrow pore diameter with alumina sol, crushing the mixture to make slurry and forming an aluminum oxide coating on the surface of a catalyst.

CONSTITUTION: Activated alumina contg. cerium preliminarily wherein  $\geq 80\%$  all narrow pore volume is occupied by the narrow pore volume of  $200\text{W}600\text{\AA}$ ; narrow pore diameter is mixed with cerium oxide and alumina sol and the mixture is crushed and the obtained slurry is impregnated into an integral structure type carrier, dried and calcined and thereafter the essential catalytic metals are deposited on the composite oxide coating formed on the carrier. Separately, after the slurry of mixed and crushed material of both alumina wherein  $\geq 80\%$  all narrow pore volume is occupied by the narrow pore volume of  $200\text{W}600\text{\AA}$ ; narrow pore diameter and alumina sol is coated on the carrier deposited with the above-mentioned essential catalytic metals, it is dried, calcined to manufacture the waste gas purifying catalyst for removing carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides contained in the waste gas.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-4532

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月10日

B 01 J 23/10

B 01 D 53/36

B 01 J 23/76

37/02

1 0 4

7059-4G

A-8516-4D

6674-4G

7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法

⑯ 特 願 昭59-124401

⑰ 出 願 昭59(1984)6月19日

⑱ 発 明 者 峰 純 一 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

⑲ 発 明 者 岡 田 晃 英 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

⑳ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. あらかじめセリウムを含有させた、細孔径が200Å～600Åで細孔容積が全細孔容積の80%以上を占める活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーとし、このスラリーを一体構造型担体に含浸、乾燥、焼成し、担体上に形成された複合酸化物あるいは混合酸化物の被膜に主触媒金属を担持させ、更に細孔径が200Å～600Åで細孔容積が全細孔容積の90%以上を占める活性アルミナとアルミナゾルとを混合、粉砕してスラリーとし、このスラリーを、前記主触媒金属を担持した担体上にコーティングし、乾燥、焼成することを特徴とする排ガス中の一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物を除去するための一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は排ガス、特に自動車などの排ガスの浄化に用いられる一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来の一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法としては、例えば一体構造型担体の表面に活性アルミナ層を設け、次に触媒金属を担持させ触媒とするものがある。例えば特開昭52-27068号公報に記載されている方法では、セリア( $\text{CeO}_2$ )10%を含む活性アルミナ40～45重量%のスラリーに担体を浸漬し、125℃で乾燥した後、空気雰囲気中500℃で焼成する。次にこの担体を硝酸ニッケル溶液中に浸漬し、125℃で乾燥した後、空気雰囲気中500℃で焼成し、次に塩化白金酸と塩化ロジウムを含む溶液に浸漬し、その後酸化水素中を処理し、得られた担体を水洗し、次いで125℃で乾燥した後、500℃の空気雰囲気中で焼成し、触媒化する。なお硝酸ニッケル

含浸工程において、他の貴金属塩も使用される。また他の方法としてセリウムを用いず硝酸セリウムと活性アルミナおよび硝酸とを混合してスラリーとし、一体構造型担体にコーティングし、125℃で乾燥した後、500℃の空気雰囲気中で焼成する方法もあり、この焼成を行つた時点で硝酸セリウムはセリア( $\text{CeO}_2$ )になる。

( 発明が解決しようとする問題点 )

前述のような従来の一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法にあつては、触媒金属が活性アルミナ層の表面付近に存在する形態となつていたため、鉛(Pb)を含む燃料を用いて長距離走行を行なうと鉛の蓄積等による触媒の活性点の被覆等によつて触媒活性を失つてしまう問題点があつた。

この問題点を解決するため、不活性担体上に触媒およびアルミナを担持させ、この上をアルミナで被覆する方法が特開昭50-95188号公報に開示され、またマクロサイズの触媒表面に触媒的に活性なアルミナの前駆体であるアルミニウム成分、好ましくは硫酸アルミニウムの水溶液を付着

し、乾燥し、仮焼する方法が特開昭53-95792号公報に開示されている。しかしながらこれ等の方法では触媒金属を被覆するアルミナの検討が行われていず、通常市販の活性アルミナ(当社で測定したところ市販のアルミナは細孔径800Å以上)を用いるもので、鉛を含む燃料を用いた場合の触媒の耐久後の劣化が大きいという問題点が残っている。

( 問題点を解決するための手段 )

この発明は、前述のような従来の問題点に着目してなされたもので、触媒の表面にさらに特定の細孔径を持つ活性アルミナとアルミナゾルとを混合、粉砕してスラリーとしてアルミニウム酸化物被膜を形成することにより、上記問題点を解決したものである。

即ちこの発明の一体構造型排ガス浄化用触媒の製造方法においては、あらかじめセリウムを含有させた特定の細孔径を持つ活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーとし、このスラリーを一体構造型担体に含浸、

乾燥、焼成する。この結果担体上に複合酸化物あるいは混合酸化物より成る酸化物被膜が形成される。次いでこの酸化物被膜に主触媒金属、例えば白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属成分の1種以上を担持させ、さらに特定の細孔径を持つ活性アルミナとアルミナゾルとを混合粉砕しスラリーとし、このスラリーを、主触媒金属を担持した担体上にコーティングし、乾燥、焼成し、アルミニウム酸化物被膜を形成する。このようにして形成された触媒は白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属の如き主触媒金属の担持量を少なくしても、浄化性能が低下せず、また自動車用として鉛を含む燃料を用いた場合の耐久性も十分である。

尚あらかじめセリウムを含有させた特定の細孔径を持つ活性アルミナとセリウム酸化物とアルミナゾルとを混合粉砕してスラリーをつくる際、活性アルミナにセリウムを含有させる量は金属換算でアルミナに対して1~5重量%が好ましく、セリウム酸化物の量は5~40重量%が好ましい。活性アルミナにセリウムを含有させる量がセリウ

ムとして5重量% (金属換算) を超え、配合するセリウム酸化物粉末が40重量%を超えてもその増益効果は殆んどなく、逆に活性アルミナにセリウムを含有させる量が1重量% (金属換算) 未満、配合するセリウム酸化物粉末が5重量%未満の場合は、それらの添加効果が発明者らの要求性能と比較して不十分である。

またこの発明で使用する活性アルミナの細孔径は200Å未満および600Åを超える場合には鉛を含む燃料を用いた場合の触媒の耐久後の劣化が大きく好ましくなく、細孔径分布として200Åから600Åまでの細孔の細孔容積が全細孔容積に占める割合は、高いほど好ましいが、その割合を高めるとコスト増大につながり、技術的にもむずかしくなるので、その割合は80%以上が好ましい。従つてこの発明においては細孔径が200~600Åで細孔容積が全細孔容積の80%以上を占める活性アルミナを使用する。

( 実施例 )

以下本発明を実施例、比較例および試験例で説

明する。

#### 実施例 1

100ℓの反応器に40～60ℓの水を入れ100℃に加熱した。そこへアルミナ( $Al_2O_3$ )として3.4重量%含む硝酸アルミニウム水溶液( $Al(NO_3)_3$ )をPH2になるまで加えた。5分間そのまま保持したのち次にアルミナ( $Al_2O_3$ )として20重量%含むアルミン酸ナトリウム水溶液( $NaAlO_2$ )をPH10になるまで加えた。5分間そのまま保持したのち硝酸アルミニウム水溶液を加え、PH2となるようにした。以下同様の操作を繰り返し、PHの変動回数を13回となるようにし、最後にアルミン酸ナトリウム水溶液を加えPH10とした。生成した擬ペーナイト沈澱を、 $Al_2O_3$ に対して $Na_2O$ が0.02重量%以下になるまで水洗し $Na_2O$ を除去した。沈澱を濾過し、 $Al_2O_3$ 20～30重量%含むケーキとした。アルミナケーキを造粒機により直径2～4mmの粒状とした。120℃で乾燥し、500℃で3時間焼成し、活性アルミナとした。活性アルミナの中心細孔径は

385Åであり、細孔径が200Å～600Åである細孔容積は、全細孔容積の80%以上を占めていた。この細孔径が200Åから600Åである細孔容積が全細孔容積の80%以上を占めるガンマアルミナを主成分とする粒状担体(粒径2～4mm)を硝酸セリウム水溶液に含浸後乾燥して600℃1時間空気中で焼成し、アルミナに対してセリウム酸化物を金属換算で3重量%含む担体を得た。

次にアルミナゾル(ペーナイトアルミナ10重量%の $HNO_3$ を添加することによつて得られるゾル)2563g、上記セリアを含む活性アルミナ粒状担体946g、セリア粉末491gをボールミルで混合し、80rpmで6時間粉碎した。このアルミナを含む液(コーティング液)にモノリス型担体基材(1.7ℓ400セル/ $in^2$ )を浸漬し、エアブロー後乾燥する作業を8回繰り返し、酸化物コート層を付着させ650℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行なつた。この時のアルミナとセリウム酸化物の合計量の付着量は340g/ℓであつた。

さらにこのアルミナとセリウム酸化物の付着した担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金、ロジウムの付着量が白金0.77g、ロジウム0.13gになるように担持した後、600℃×2時間空気雰囲気中で焼成を行なつた。

さらに細孔径が200Åから600Åである細孔容積が全細孔容積の80%以上を占めるガンマアルミナを主成分とする粒状担体(粒径2～4mm)を1000gとアルミナゾル(ペーナイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量%の $HNO_3$ を添加することによつて得られるゾル)3000gをボールミルで混合し80rpmで6時間粉碎したのちこのアルミナを含む液に前記触媒を浸漬しエアブロー後乾燥し650℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行ない触媒1を得た。この時の担体表面積のアルミナの付着量は100g/ℓであつた。

#### 実施例 2

実施例1においてセリウムを含む活性アルミナ粒状担体1378g、アルミナゾル2478g、セリア粉末144gを用いた以外は同じ方法で触

媒を調製し、触媒2を得た。

#### 実施例 3

実施例1においてセリウムを含む活性アルミナ粒状担体1103g、アルミナゾル2563g、セリア粉末334gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し触媒3を得た。

#### 実施例 4

実施例1においてセリウムを含む活性アルミナ粒状担体847g、アルミナゾル2563g、セリア粉末590gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒4を得た。

#### 実施例 5

実施例1において白金、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金1.91g、ロジウム0.19gになるように担持した以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒5を得た。

#### 実施例 6

実施例2において、白金、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金1.91g、ロジウム0.19gになるように担持した以外は同じ方法で触媒を調製し、

触媒 6 を得た。

#### 実施例 7

実施例 3 において、白金、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒 7 を得た。

#### 実施例 8

実施例 4 において、白金、ロジウムの付着量をそれぞれ白金 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒 8 を得た。

#### 実施例 9

実施例 1 において、アルミナゾル 264.8 g、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体（セリウム金属換算 1 重量%）125.8 g、セリア粉末 9.4 g を用いた以外は同じ方法で触媒 9 を得た。

#### 実施例 10

実施例 1 において、アルミナゾル 247.8 g、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体（セリウム金属換算 1 重量%）60.7 g、セリア粉末 82.5

g を用いた以外は同じ方法で触媒 10 を得た。

#### 実施例 11

実施例 1 において、アルミナゾル 256.3 g、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体（セリウム金属換算 5 重量%）94.6 g、セリア粉末 55.3 g を用いた以外は同じ方法で触媒 11 を得た。

#### 実施例 12

実施例 1 において、アルミナゾル 256.3 g、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体（セリウム金属換算 5 重量%）65.1 g、セリア粉末 78.6 g を用いた以外は同じ方法で触媒 12 を得た。

#### 実施例 13

実施例 1 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 0.77 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 13 を得た。

#### 実施例 14

実施例 2 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用

いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 0.77 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 14 を得た。

#### 実施例 15

実施例 3 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 0.77 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 15 を得た。

#### 実施例 16

実施例 4 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 0.77 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 16 を得た。

#### 実施例 17

実施例 1 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるよ

うに担持した以外は同じ方法で触媒 17 を得た。

#### 実施例 18

実施例 2 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 18 を得た。

#### 実施例 19

実施例 3 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 19 を得た。

#### 実施例 20

実施例 4 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれパラジウム 1.91 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 20 を得た。

実施例 21

実施例 1 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.885 g、パラジウム 0.385 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 21 を得た。

実施例 22

実施例 2 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.385 g、パラジウム 0.385 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 22 を得た。

実施例 23

実施例 3 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.385 g、パラジウム 0.385 g、ロジウム 0.13 g になるように担

持 0.955 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 26 を得た。

実施例 27

実施例 3 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.955 g、パラジウム 0.955 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 27 を得た。

実施例 28

実施例 4 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.955 g、パラジウム 0.955 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 28 を得た。

比較例 1

ガンマアルミナを主成分とする粒状担体（粒径 2~4 μm）を硝酸セリウム水溶液に含浸後乾燥し、600℃ 1 時間空気中で焼成し、アルミナに対し

持した以外は同じ方法で触媒 28 を得た。

実施例 24

実施例 4 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.385 g、パラジウム 0.385 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 24 を得た。

実施例 25

実施例 1 において、浸漬させる貴金属水溶液を塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.955 g、パラジウム 0.955 g、ロジウム 0.19 g になるように担持した以外は同じ方法で触媒 25 を得た。

実施例 26

実施例 2 において、浸漬させる貴金属水溶液を、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウムの混合水溶液を用いて、白金、パラジウム、ロジウムの付着量をそれぞれ、白金 0.955 g、パラジウ

ムセリウム酸化物を金属換算で 8 重量%含む担体を得た。

次にアルミナゾル（ベーマイトアルミナ 10 重量%懸濁液に 10 重量%の HNO<sub>3</sub> を添加することにより得られるゾル）2568 g、上記セリアを含む活性アルミナ粒状担体 946 g、セリア粉末 491 g をボールミルで混合し、80 rpm で 6 時間粉砕した。このアルミナを含む液（コーティング液）にモノリス型担体基材（1.7 × 400 セル/in<sup>2</sup>）を浸漬し、エアブロー後乾燥する作業を 8 回繰り返して、酸化物コート層を付着させ、650℃ の空気雰囲気中で 2 時間焼成を行なった。この時のアルミナとセリウム酸化物の合計の付着量は 340 g/枚であつた。

さらにこのアルミナとセリウム酸化物の付着した担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金、ロジウムの付着量が白金 0.77 g、ロジウム 0.13 g になるように担持した後、600℃ の空気雰囲気中で 2 時間焼成を行ない触媒 A を得た。尚、セリウムを含有させたアルミナ

は細孔径がほとんどが600Å以上であつた。

#### 比較例 2

比較例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体1378g、アルミナゾル2478g、セリア粉末144gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Bを得た。

#### 比較例 3

比較例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体1103g、アルミナゾル2563g、セリア粉末334gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Cを得た。

#### 比較例 4

比較例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体847g、アルミナゾル2568g、セリア粉末590gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し触媒Dを得た。

#### 比較例 5

アルミナゾル(ペーマイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量%の $\text{HNO}_3$ を添加することによつて得られるゾル)2648g、活性アルミナ粒状

間焼成を行い触媒Eを得た。

この時の最表面積のアルミナの付着量は100g/ヶであつた。

#### 比較例 6

比較例5において、アルミナゾル2563g、活性アルミナ粒状担体946gの他に、セリア粉末491gを加えて用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Fを得た。

#### 比較例 7

実施例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体1352g、アルミナゾル2649gを用い、セリア粉末を用いない以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Gを得た。

#### 実施例 20

実施例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体594g、アルミナゾル2477g、セリア粉末929gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒29を得た。

#### 実施例 30

実施例1において、セリウムを含む活性アルミ

ナ粒状担体1352gをボールミルで混合し、80rpmで6時間粉砕した。このアルミナを含む液(コーティング液)にモノリス型担体基材(1.7 $\times$ 400セル/ $\text{in}^2$ )を浸漬し、エアブロー後乾燥する作業を3回繰り返して、アルミナコート層を付着させ、650℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行つた。この時のアルミナの付着量は340g/ヶに設定した。

さらにこのアルミナの付着した担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金、ロジウムの付着量が白金0.77g、ロジウム0.13gになるように担持した後600℃の空気雰囲気中で2時間焼成を行つた。

さらに細孔径が200Åから600Åである細孔容積が全細孔容積の80%以上を占めるガンマアルミナを主成分とする粒状担体(粒径2~4mm)を1000gとアルミナゾル3000gをボールミルに混合し、80rpmで6時間粉砕したのち、このアルミナを含む液に前記触媒を浸漬し、エアブロー後乾燥し、650℃の空気雰囲気中で2時

ナ粒状担体846g、アルミナゾル2563g、セリア粉末491gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒80を得た。

#### 実施例 31

実施例1において、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体594g、アルミナゾル2477g、セリア粉末929gを用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒31を得た。

#### 比較例 8

実施例1において、細孔径が100Å~200Åである細孔容積が全細孔容積の80%以上を占めるガンマアルミナを主成分とする粒状担体を用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Hを得た。

#### 比較例 9

実施例1において、細孔径が600Å~1000Åである細孔容積が全細孔容積の80%以上を占めるガンマアルミナを主成分とする粒状担体を用いた以外は同じ方法で触媒を調製し、触媒Iを得た。

試験例

実施例 1～81 で得た触媒 1～81 および比較例 1～8 で得た触媒 A～I につき下記条件で実車耐久（エンジン耐久）を行い、10モードエミッションの浄化率を測定し、浄化率を  $\sqrt{\tau_{CO} \times \tau_{NO}}$  として第1表に示す。

は比較例 8 のアルミナ、曲線 3 は比較例 9 のアルミナの結果を示す。

エンジン耐久条件

触 媒 一体型貴金属触媒  
触媒出口温度 約 750℃  
空間速度 約 7 万 Hr<sup>-1</sup>  
耐久時間 100 時間  
エンジン 排気量 2200 cc  
ガソリン 鉛量 8 mg/米開ガロン

次に実施例 1、比較例 8 および比較例 9 で用いたアルミナにつき、夫々 650℃ で 2 時間熱処理した後、水銀圧入法により細孔径に対する累積細孔容積を測定し、得た結果を第 1 図に示す。尚第 1 図において曲線 1 は実施例 1 のアルミナ、曲線 2

第 1 表

試 験 例	担 持 量 (Pt, Pd, Rh は全金属担持量)			浄 化 率 $\sqrt{\tau_{CO} \times \tau_{NO}}$	備 考
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/g)	CoO <sub>2</sub> (g/g)	Pt(g/g) Pd(g/g) Rh(g/g)		
1	388.2	111.2	0.77 0 0.13	30.3	実施例 1
2	400.5	39.4	0.77 0 0.13	73.5	2
3	380.4	79.5	0.77 0 0.13	75.8	3
4	308.1	131.9	0.77 0 0.13	80.5	4
5	388.2	111.8	1.91 0 0.19	81.8	5
6	400.5	39.5	1.91 0 0.19	73.9	6
7	308.4	79.6	1.91 0 0.19	77.3	7
8	308.1	131.9	1.91 0 0.19	81.9	8
9	413.5	24.5	0.77 0 0.13	72.5	9
10	371.2	155.8	0.77 0 0.13	77.5	10
11	333.2	175.8	0.77 0 0.18	30.5	11
12	384.5	175.5	0.77 0 0.13	80.6	12
13	338.2	111.8	0 0.77 0.13	73.3	13
14	400.6	39.4	0 0.77 0.13	70.1	14
15	380.4	79.6	0 0.77 0.13	73.8	15
16	308.1	131.9	0 0.77 0.13	78.1	16
17	335.3	111.2	0 1.91 0.19	79.4	17
18	400.6	39.4	0 1.91 0.19	71.2	18
19	380.4	79.5	0 1.91 0.19	74.0	19
20	308.1	131.9	0 1.91 0.19	79.0	20
21	328.2	111.8	0.335 0.385 0.13	79.2	21
22	400.0	39.4	0.335 0.385 0.13	71.3	22
23	380.4	79.6	0.335 0.385 0.13	74.8	23
24	308.1	131.9	0.335 0.385 0.13	79.9	24
25	380.4	111.8	0.335 0.385 0.19	80.2	25
26	400.6	39.4	0.335 0.385 0.19	72.7	26
27	380.4	79.6	0.335 0.385 0.19	75.3	27
28	308.1	131.9	0.335 0.385 0.19	80.2	28
A	388.2	111.9	0.77 0 0.13	87.9	比較例 1
B	300.6	39.4	0.77 0 0.13	81.2	2
C	380.4	79.6	0.77 0 0.13	83.2	3
D	308.1	131.9	0.77 0 0.18	87.5	4
E	430.0	0	0.77 0 0.13	89.7	5
F	388.8	104.4	0.77 0 0.13	85.8	6
G	380.0	0	0.77 0 0.13	84.9	7
29	347.6	192.4	0.77 0 0.13	80.5	実施例 9
30	318.3	131.7	0 0.13	80.3	30
31	341.6	193.2	0.77 0 0.13	80.9	31
H	388.2	111.5	0.77 0 0.13	85.2	比較例 9
I	308.4	39.4	0.77 0 0.13	69.2	9



## (発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、セリウムを担持した特定の細孔径をもつ活性アルミナと、セリウム酸化物とアルミナゾルを混合粉砕し、スラリーとしたものを一体型担体にコーティングし、乾燥焼成し、さらに主触媒金属成分を担持させ、乾燥焼成し、さらに特定の細孔径を持つ活性アルミナとアルミナゾルとを混合粉砕し、スラリーとしたものをコーティングし、アルミナ被膜を形成させる構成としたため、得られた触媒は排ガス浄化率が著しく向上し、耐久性が改善され、このことにより低主触媒金属量であつても高い浄化率を示すことができるという効果が得られる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1、比較例8および比較例9で使用したアルミナの細孔径と細孔容積の関係を示す曲線図である。

第1図

